

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent

Accession Nbr :

1978-11165A [06]

Title :

Poly:halogenated organic polymer(s) prepn. - by reacting poly:halo organic cpd. with magnesium in presence of catalyst, chromium, iron, cobalt, nickel or copper

Derwent Classes :

A26

Patent Assignee :

(TOKD) TOKYO INST TECHNOLOGY

Nbr of Patents :

2

Nbr of Countries :

1

Patent Number :

JP52154900 A 19771222 DW1978-06 *

JP78025600 B 19780727 DW1978-34

Priority Details :

1976JP-0072322 19760619

IPC s :

C08G-061/00

Abstract :

JP52154900 A

Method comprises reacting (A) organic cpd. contg. >2 halogen atoms per molecule with Mg in presence of a catalyst, Cr, Fe, Co, Ni or Cu. Polymers are obtd. in high yield.

In an example to 11.8g p-dibromobenzene was added 1.22g metallic Mg and 60 ml THF and the mixt. was reacted under reflux.

After metallic Mg had disappeared (i.e. after ca. 1 hr), 50 mg of dichloro-(2,2'-bipyridine)-nickel (NiCl₂ (bpy)) was added and the mixt. was refluxed for 6.5 hrs. The resultant precipitates were added to 1l of water and the mixt. agitated for 1 hr. followed by water-washing. After sufficient washing the reaction prod was washed with ethyl alcohol and then dried to give 3.3g of the desired polymer: yield 87%. This polymer did not fuse at 400 degrees C. The polymer was Soxhlet extracted with hot toluene for 15 hrs. to give 3.1g of insoluble polymer and 0.2g of soluble polymer.

Manual Codes :

CPI: A02-A06 A02-A06D A05-J

BEST AVAILABLE COPY

Update Basic :

1978-06

Update Equivalents :

1978-34

Search statement 2

公開特許公報

昭52-154900

⑤Int. Cl.²
C 08 G 61/00

識別記号

⑥日本分類
26(5) M 0
13(9) G 1
13(9) G 42

庁内整理番号
6911-45
6703-4A
7229-4A

④公開 昭和52年(1977)12月22日

発明の数 1
審査請求 有

(全 3 頁)

④多ハロゲン化有機化合物の重合法

番22号

⑦発明者 山本隆一

東京都大田区北千束1丁目36番
5号

⑧特願 昭51-72322
⑨出願 昭51(1976)6月19日

⑦発明者 山本明夫

⑧出願人 東京工業大学長

東京都杉並区阿佐谷南1丁目32

明 細 書

1 発明の名称

多ハロゲン化有機化合物の重合法

2 特許請求の範囲

クロム、鉄、コバルト、ニッケルあるいは銅の化合物を触媒として用い、分子内に2個以上のハロゲンを有する有機化合物をマグネシウムと反応させることにより重合せしめることを特徴とする

重合法。

3 発明の詳細な説明

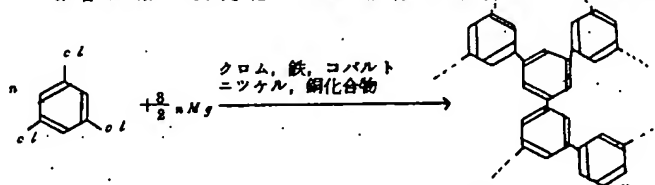
分子内に2個以上のハロゲンを有する有機化合物は数多く存在する。したがって、このような有機化合物を脱ハロゲン反応によつて重合せしめることができれば、種々の特徴のある物性を持つた重合体を得ることができると期待される。特に多ハロゲン化芳香族化合物の重合体は高い耐熱性を有し、幾つかは既に実用に供されている(例えばポリパラフエニレン)。本発明は、クロム、鉄、

コバルト、ニッケル、あるいは銅の化合物を触媒として用いることにより、マグネシウムによる多ハロゲン化合物の脱ハロゲン化反応を行なわさせ重合体を得る方法であり、例えば2個のハロゲンを有する有機化合物をX-A-X(X=ハロゲン)で表わせば、その重合反応式は式(1)で表わされる。

クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅化合物



2個以上のハロゲンを有する有機化合物の重合反応も同様の脱ハロゲン化反応により進行し、この場合には三次元化した重合体を得られる。例えば



このような、マグネシウムによる脱ハロゲン化反応による重合反応は、触媒が存在しない場合にもある程度進行するが、その反応速度は極めて遅く

、その収率も低い。例えば、*p*-ジブロムベンゼン 1 モルに対して 1 グラム原子のマグネシウムを加えてテトラヒドロフラン中에서도数日加熱しても重合体の収量はほぼ 0 である。しかし、実施例 1 示すように、クロム、鉄、コバルト、ニッケルあるいは銅の化合物を触媒として加えると反応は速やかに進行し、高収率で重合体を与える。

次に本発明の一般的な実施法について説明する。まず 2 個以上のハロゲンを有する有機化合物を反応器にとり、ここに乾燥したエーテル、テトラヒドロフラン等の溶媒を加える。更に所定量のマグネシウムを加え、湿気の入り込まない条件下で還流し、マグネシウムがほぼ消費しつくされるまで反応させる。その後、触媒量のクロム、鉄、コバルト、ニッケルあるいは銅化合物を加えて湿気の入り込まない条件下で還流して重合反応を行なわしめる。重合反応終了後、生成物を水、アルコールで洗いハロゲン化マグネシウム等の水溶性無

- 3 -

ことなく高い熱安定性を示した。また、この重合体をソックスレー抽出器を用いて熱トルエンで 1 5 時間抽出すると 0.2 g の可溶性重合体と 0.1 g の不溶性重合体を得られた。

実施例 2

実施例 1 の方法と同様にして、*p*-ジブロムベンゼン 11.8 g と金属マグネシウム 1.85 g とを 6.5 ml のテトラヒドロフラン中で反応させ、その後 5.0 ml のジブロムビス(トリフェニルホスフィン)、ニッケル $NiBr_2 \cdot (PPA)_2$ (PPA = トリフェニルホスフィン) を加えて 7 時間還流する。得られた沈殿物を水で十分に洗浄し、更にエチルアルコールで十分に洗浄し、乾燥すると 2.7 g (収率 71%) の重合体を得られた。また、この重合体をソックスレー抽出器を用いて熱トルエンで 2.5 時間抽出すると 0.4 g の可溶性重合体と 2.2 g の不溶性重合体を得られた。

実施例 3

有機化合物を除き、更に有機溶媒で洗って低分子重合化合物を除いた後、乾燥して秤量する。必要があればソックスレー抽出器で抽出して熱有機溶媒に可溶な部分と不溶な部分とに分ける。

実施例 1

p-ジブロムベンゼン 11.8 g (0.05 モル) を 800 ml の四ロフラスコにとり、ここに金属マグネシウム 1.22 g (0.05 グラム原子) と 0.5 ml のテトラヒドロフラン及び微量のヨウ素を加え還流下に反応させる。約 1 時間後金属マグネシウムがなくなつた後に、5.0 ml のジクロロ(2, 2'-ビピリジン)ニッケル $NiCl_2 \cdot (bpy)_2$ (bpy = 2, 2'-ビピリジン) を加え 8 時間還流する。得られた沈殿物を 1 l の水にあげ、1 時間攪拌し水洗した後、ガラスフィルターで集める。更に水で十分に洗浄し、ついでエチルアルコールで十分に洗浄し、乾燥すると 0.8 g (収率 87%) の重合体を得られた。この重合体は 40°C で融解する

- 4 -

実施例 1 の方法と同様にして、*p*-ジブロムベンゼン 11.8 g と金属マグネシウム 1.85 g を 6.5 ml のテトラヒドロフラン中で反応させ、その後 5.0 ml のメチルジクロロトリス(テトラヒドロフラン)クロム $Cr(CH_3)_2Cl_2 \cdot (THF)_3$ (THF = テトラヒドロフラン) を加えて 7 時間還流する。得られた沈殿物を水で十分に洗浄し、更にエチルアルコールで十分に洗浄し乾燥すると 0.5 g の重合体を得られた。

実施例 4

実施例 1 の方法と同様にして、*p*-ジブロムベンゼン 11.8 g と金属マグネシウム 1.85 g を 6.5 ml のテトラヒドロフラン中で反応させ、その後 10.0 ml のジエチルビス(2, 2'-ビピリジン)鉄 $Fe(C_2H_5)_2 \cdot (bpy)_2$ を加えて 8 時間還流する。得られた沈殿物を水で十分に洗浄し、更にエチルアルコールで十分に洗浄した後乾燥して 0.8 g の重合体を得た。

実施例 5

p-ジブロムジフエニルエーテル 1.2 g (0.040 モル) を 800 ml の四口フラスコにとり、ここに金属マグネシウム 1.88 g (0.082 グラム原子) と 60 ml のテトラヒドロフラン及び微量のヨウ素を加え、還流下に反応させる。約 2 時間後金属マグネシウムが反応した後に、100 mg の $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ を加え、5 時間還流する。得られた重合体をソックスレー抽出器を用い約 40 時間熱水で洗浄し、更に約 60 時間熱トルエンで洗浄した後に乾燥した。収量 8.8 g (52%)

実施例 6

p-ジクロロベンゼン 7.85 g (0.050 モル) を 800 ml の四口フラスコにとり、ここに金属マグネシウム 1.82 g (0.054 グラム原子) と 50 ml のテトラヒドロフラン及び微量のヨウ素を加え、還流下に反応させる。約 15 時間後金属マグネシウムが反応した後に 70 mg の $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ を加え 15 時間還流する。得られた重合体を

- 7 -

80 ml の四口フラスコにとり、ここに金属マグネシウム 1.28 g (0.058 グラム原子) と 60 ml のテトラヒドロフラン及び微量のヨウ素を加え、還流下に反応させる。約 10 時間後金属マグネシウムが反応した後に 70 mg の $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ を加え 8 時間還流する。その後重合体をエチルアルコール中に加え、生成した沈澱をエチルアルコール及び熱水で洗浄して 2.7 g の重合体を得た。この重合体は約 200~300°C で融けた。

実施例 9

8,5-トリクロロベンゼン 9.08 g (0.050 モル) を 800 ml の四口フラスコにとり、ここに金属マグネシウム 2.00 g (0.082 グラム原子) と 60 ml のジエチルエーテル及び微量のヨウ素を加え、還流下に約 80 時間反応させた後、100 mg の $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ を加え更に 10 時間還流する。生成した重合体をエタノール及び熱水で洗浄、更に乾燥した。収量 1.9 g。

ソックスレー抽出器を用い約 60 時間熱水で洗浄し、更に約 100 時間熱トルエンで抽出して 0.8 g の熱トルエン可溶重合体と 1.2 g の熱トルエン不溶重合体を得た。

実施例 7

m-ジクロロベンゼン 7.85 g (0.050 モル) を 800 ml の四口フラスコにとり、ここに金属マグネシウム 1.82 g (0.054 グラム原子) と 50 ml のテトラヒドロフラン及び微量のヨウ素を加え、還流下に反応させる。約 7 時間後金属マグネシウムが反応した後に 100 mg の $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ を加え 10 時間還流する。その後重合体をエチルアルコール中に加え、生成した沈澱をエチルアルコール及び熱水で洗浄し 8.6 g の重合体を得た。

実施例 8

p-(クロロメチル)クロロベンゼン ($Cl-CH_2-C_6H_4-CH_2Cl$) 8.05 g (0.050 モル) を 800

- 8 -

実施例 10

実施例 1~9 と同様の方法により、種々条件下において多ハロゲン化有機化合物を重合せしめた。その例を下表に示す。

多ハロゲン化合物 (g)	マグネシウム (g)	溶媒 (ml)	触媒 (mg)	重合時間 (時間)	重合体の収量 (g)
p-ジブロムベンゼン (1.2)	1.88	エーテル (60)	ジクロロ(1,3-ビス(ジフエニルホスフィノ)エタン) ニッケル (40)	10	8.1
p-ジブロムベンゼン (1.2)	1.88	テトラヒドロフラン (60)	エチルビス(トリフエニルホスフィン)銅 (150)	24	1.1
p-ジブロムベンゼン (1.2)	1.88	テトラヒドロフラン (60)	エチルビス(2,6-ターピリジン)コバルト (100)	40	1.8
o, p-ジクロロキシレン (8.0)	1.88	ジグライム (60)	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (60)	15	2.0
1,4-ジブロムシクロヘキサン (12.1)	1.88	テトラヒドロフラン (60)	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (60)	15	1.8
2,4-ジクロロトルエン (6.1)	1.88	テトラヒドロフラン (60)	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (60)	10	2.4
2,4-ジクロロアニソール (8.0)	1.88	テトラヒドロフラン (60)	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (100)	15	1.7
p-ジブロードベンゼン (12.4)	1.88	テトラヒドロフラン (60)	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (60)	10	2.8

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.